



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10069912 A**(43) Date of publication of application: **10 . 03 . 98**

(51) Int. Cl.

H01M 4/62**H01M 4/02****H01M 10/40**(21) Application number: **08244094**(22) Date of filing: **27 . 08 . 96**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor: **NORITAKE YOSHIKA
ITO NOBUYUKI****(54) BINDER FOR BATTERY ELECTRODE FORMING****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce influence against an electrode active substance, maintain high conductivity, and ensure improvement in bonding property with a collector by rendering a polyorganosiloxane polymer a main component.

SOLUTION: Metaacrylic acid alkyl-ester (a) whose number of alkyl group carbons is 1 to 10, an ethylene unsaturated carbonic acid (b) and other monomer component (c) that can be copolymerized therewith are polymerized under existence of an organopolysiloxane, and a denatured polyorganosiloxane polymer is obtained.

Here, ester (a) maintains elasticity of a coat, strength, stability of polymer, and adhesive property at a compounding ratio of 30 to 80wt.%. A carbonic acid (b) maintains binder performance, chemical resistance, water resistance, and storage stability at compounding ratio of 3 to 10wt.%. The use quantity of a monomer (c) prevents lowering of a membrane forming property, dis-coloring after membrane forming, shrinkage of a coat or the like at 20 to 60wt.% in the component of the monomer. This polymer is dispersed in water or organic solvent, is blended with an electrode material such as electrode active substance to form a composition for a battery electrode.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-69912

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	Z
4/02			4/02	B
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-244094	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月27日	(72) 発明者	則武 芳佳 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 信幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池電極形成用バインダー

(57) 【要約】

【目的】 サイクル性、保存特性、安全性に優れた電池電極形成用バインダーを得る。

【構成】 オルガノポリシロキサン1～90重量部の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1～10のアクリル酸アルキルエステルおよび/または(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～85重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5～15重量%、および(c) これらと共重合可能な他の単量体0～89.5重量%ただし、[(a) + (b) + (c) = 100重量%]からなる単量体成分99～10重量部[ただしオルガノポリシロキサン+単量体成分=100重量部]を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体を主成分とすることを特徴とする電池電極形成用バインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサン1～90重量部の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1～10のアクリル酸アルキルエステルおよび/または(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～85重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5～15重量%、および(c) これらと共重合体可能な他の単量体0～89.5重量%ただし、[(a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分99～10重量部[ただしオルガノポリシロキサン+単量体成分=100重量部]を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体を主成分とすることを特徴とする電池電極形成用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた電池電極形成用バインダーに関するものである。

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化軽量化は目ざましく、それに伴ない電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。かかる要求を満足するには従来の一般的な水系電解液を用いた電池では不可能なことから、非水系電池が注目されている。かかる非水系電池は小型、軽量化という点で優れた性能を有しており、リチウム電池に代表される一次電池、さらにはリチウム/二硫化チタン二次電池などが提案されており、その一部についてはすでに実用化されている。しかしながら、かかる非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面では優れているものの、鉛電池に代表される水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用いられるまでに至っていない。特に出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点が実用化を妨げている一つの要因となっている。非水系電池が出力特性に劣る原因は水系電解液の場合イオン電導度が高く、通常 $10^{-1}\Omega\text{CM}$ ～ $10^{-2}\Omega\text{CM}$ の値を有するのに対し、非水系の場合通常 $10^{-2}\sim 10^{-4}\Omega\text{CM}$ と低いイオン電導度しか有していないことに起因する。かかる問題点を解決する一つの方法として電極面積を大きくすること、すなわち薄膜、大面積電極を用いることが考えられる。従来電極の成形方法としては、電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮形成する方法が一般的である。かかる方法の場合、絶縁性物質であるバインダーの電極活物質に対する影響が比較的少なく、また用いるバインダーの種類、形状も制限が少ないという利点がある反面、薄膜・大面積の電極を製造することが極めて困難である。一方薄膜・大面積の電極を製造する手法として有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散した後、塗工乾燥することにより電極を成形する方法が知られている。この方法によれば薄膜・大面積の電極が容易に得られ非常に好都合である反面、絶縁性物質であるバインダーの電極活物質に対する影響が著

しく大きく、該電極を電池に組み立てた場合、例えば著しい過電圧の上昇がみられ実用的な方法ではなかった。また、水系のバインダーとして、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、スターチなどの水溶性ポリマーあるいはブタジエン結合含量が高いスチレンブタジエン共重合体ラテックスが知られている(特開平5-74461)。しかし、水溶性ポリマーは電極活物質の表面に均一に付着するためにバインダー性能に劣り、さらに導電性が低いという問題があった。

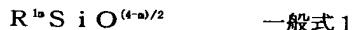
【発明が解決しようとする課題】 上記の状況をもとに、本発明では炭素質材料を電極活物質とする電池、主に二次電池において、電極活物質に対する影響が少なく高い導電性を維持し、かつ集電材との結着性を示す電極を形成するためのバインダーを提供する。

【0002】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明はオルガノポリシロキサン1～90重量部の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1～10のアクリル酸アルキルエステルおよび/または(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～85重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5～15重量%、および(c) これらと共重合体可能な他の単量体0～89.5重量%ただし、

[(a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分99～10重量部[ただし、+=100重量部]を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体(以下、変性ポリオルガノシロキサン系重合体という)を主成分とすることを特徴とする電池電極形成用バインダーを提供するものである。

【0003】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明に使用されるオルガノポリシロキサンは、オルガノシロキサンを縮合することにより得られる。オルガノシロキサンとしては、直鎖状構造、分岐状構造、環状構造を有するものを使用することができるが、特に環状構造を有するものが好ましく、特に下記一般式1で表される化合物が好ましい。



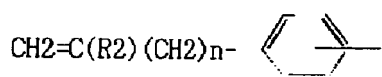
(式中、R¹は置換または非置換の1価の炭化水素であり、mは0～3の整数を示す。)

前記一般式1において、R¹としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。一般式1で表されるオルガノシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサンは、予め縮合(重縮合)された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500～1

00, 000程度のポリオルガノシロキサンであっても良い。また、オルガノシロキサンが予め縮合されてポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば、水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されても良い。

【0004】本発明において、オルガノポリシロキサンは、前記オルガノシロキサンと共にグラフト交叉剤を共縮合していることが好ましい。グラフト交叉剤を用いることによりグラフト率の高い重合体が得られ、従って本発明の目的とする特性に一段と優れた重合体が得られる。グラフト交叉剤としては、以下の化合物を挙げることができる。

(II-1)



(式中、 R^2 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、 n は0~12の整数を示す。)で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合わせ持つ化合物。前記化学式の R^2 としては、水素原子または炭素数1~6のアルキル基が挙げられるが、水素原子または炭素数1~2のアルキル基が好ましく、さらに水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 n は0~12の整数であり、より好ましくは0である。

【0005】具体的にはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(m-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(O-ビニルフェニル)-1, 1, 2-トリメチル-2, 2, -ジメトキシジシラン、1-(P-ビニルフェニル)-1, 1, -ジフェニル-3-エチル-3, 3, -ジエトキシジシラン、m-ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどの化合物単独の他、これらの混合物を挙げることができる。これらの中でも、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランの使用が好ましく、特にp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランの使用が好ましい。

(II-2) $\text{R}^3\text{SiO}^{(q-1)/2}$ (式中、 R^3 はビニル基またはアリル基、 P は0~2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラ

ン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

(II-3) $\text{HSR}^4\text{SiR}^5\text{O}^{(q-1)/2}$ (式中、 R^4 は炭素数1~18の2価または3価の脂肪族飽和炭化水素基、 R^5 は脂肪族不飽和基を含有しない炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、 q は0~2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

(II-4) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}^r)-\text{COO}-(\text{CH}^s)_s-\text{SiR}^6\text{O}^{(r-s)/2}$

(式中、 R^6 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基であり、 r は0~6の整数、 s は0~2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。これらのグラフト交叉剤のうち特に好ましいものは、前記(II-1)の化合物である。

【0006】以上記載した(II-1)~(II-4)のグラフト交叉剤の使用割合は、前記オルガノシロキサン成分との合計量に対して、20重量%以下、好ましくは、0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5から5重量%である。グラフト交叉剤の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交叉剤の割合の増加とともに重合体が低分子量となり、その結果十分なバインダー性能が得られない。ポリオルガノシロキサンは、前記オルガノシロキサンと必要に応じてグラフト交叉剤とを、乳化剤(界面活性剤)の存在化にホモミキサーなどを用いてせん断混合し、重縮合させることによって製造することができる。ここで乳化剤としては、オルガノシロキサンの乳化剤として作用する他に、縮合開始剤として機能する。

【0007】本発明において使用することのできる乳化剤としては、不飽和脂肪族スルホン酸、水酸化脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類などのアニオン系界面活性剤挙げることができ、具体的にはテトラデセンスルホン酸、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェート等を挙げることができる。さらに本発明においては、他のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を、本発明の目的を損なわない範囲で、上記した表されるアニオン系界面活性剤と乳化重合前もしくは乳化重合後に併用してもよい。

【0008】本発明において乳化剤の使用量は、オルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤の合計量に対して、通常0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%である。また、水の使用量は、オルガノシロキサンおよび

グラフト交叉成分の合計量100部に対して、通常100～500重量部とし、特に200～400重量部が好ましく、縮合温度は、5～100℃とすることが好ましい。本発明においてポリオルガノシロキサン系のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは30,000～1,000,000、より好ましくは50,000～300,000である。ポリスチレン換算の重量平均分子量が30,000未満では、得られる塗膜の強度が不十分であり、一方1,000,000を超えると塗膜の密着性が低下して好ましくない。

【0009】本発明の変性ポリオルガノシロキサン系重合体は、オルガノポリシロキサンの存在下に、(a)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b)エチレン系不飽和カルボン酸、および(c)これらと共重合可能な他の単量体からなる単量体成分を重合することによって得られる。ここで、

(a)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-アミル、(メタ)アクリル酸*i*-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸*i*-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(a)アクリル酸アルキルエステルは、1種類単独でも、あるいは2種類以上を併用することもできる。

(a)アクリル酸アルキルエステルは、得られる変性ポリオルガノシロキサン系重合体に弾性、強度、接着力を与えるために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分全体に対して10～85重量%、好ましくは20～82重量%、さらに好ましくは30～80重量%である。(a)成分の配合割合が10重量%未満では、塗膜の弾性、強度が劣り、一方85重量%を超えると、重合系の安定性が劣り、また密着性なども低下して好ましくない。また、(b)エチレン系不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸である。これらの(b)エチレン系不飽和カルボン酸は、得られる変性ポリオルガノシロキサン系重合体の安定性と耐水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であって1種類単独でも、あるいは2種類以上を併用することもできる。(b)成分の配合割合は、単量体成分全体に対して0.5～15重量%、好ましくは2～13重量%、さらに好ましくは3～10重量%である。配合割合が0.5重量%未満では、バインダー性能、耐薬品性が劣り、一方15重量%を超えると、

耐水性、貯蔵安定性が劣るものとなり好ましくない。

【0010】さらに、(c)これらと共重合可能な他の単量体としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の、酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができるが、好ましくは1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレンなどである。これらの(c)共重合可能な他の単量体は、1種類単独でもあるいは2種類以上を併用することもできる。(C)共重合可能な他の単量体の使用量は、単量体成分中、0～89.5重量%、好ましくは20～60重量%であり、89.5重量%を超えると造膜性の低下、成膜後の変色、塗膜の収縮などの問題があり好ましくない。

【0011】変性ポリオルガノシロキサン系重合体は、オルガノポリシロキサンの水分散体を製造し、オルガノポリシロキサン水分散体の存在下に単量体成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。オルガノポリシロキサンの水性分散体存在下で単量体成分を重合する際の仕込み組成は、オルガノポリシロキサン成分(固形分換算)が1～90重量部、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部であり、単量体成分が99～10重量部、好ましくは97～50重量部、さらに好ましくは95～70重量部[ただし、オルガノポリシロキサン+単量体成分=100重量部]である。

ここで、オルガノポリシロキサンが1重量部未満では、十分な密着性、耐水性が得られず、一方90重量部を超えると、塗膜としての十分な強度が得られず、また成膜性も悪化する。

【0012】本発明の電池電極用バインダーは、上記のようにして得られた変性ポリオルガノシロキサン系重合体を水または有機溶剤に分散することによ使用できる。変性ポリオルガノシロキサン系重合体を水に分散させた場合の分散粒子径は、通常、0.01～2.0 μ m、好ましくは0.02～0.6 μ mである。また、変性ポリオルガノシロキサン系重合体を分散して使用することの

できる有機溶剤としては例えば、N-メチルピロリドン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、トリクロロメチルベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジオキサン、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；シクロヘキサノン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、1-デカロン、2-デカロン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、4, 4-ジメチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン等のケトン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N-メチル-3-ピロリドン、N-アセチル-3-ピロリドン、N-ベンジル-3-ピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-プロポキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-フェノキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のアセテート系溶媒を挙げることができる。前記溶媒は、単独

でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに本発明の電池電極用バインダーには必要に応じて、添加剤として増粘剤を本発明の変性ポリオルガノシロキサン系重合体100重量部に対して1~200重量部用いてもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどが含まれる。また、電池電極用バインダーの固形分濃度は特に限定するものではないが、通常20~65重量%、好ましくは35~60重量%である。さらに、該エマルジョンを膜厚=0.5mm程度でフィルムを作成し、JISK6301-3の引っ張り試験に従い、フィルムの最大伸び率を得た。その該ポリマーのフィルム伸びが好ましくは150~1000%、さらに好ましくは250~700%である。フィルム伸びが150%未満の場合は電極の接着強度および柔軟性に欠ける。また1000%を越えると電極を形成し加熱乾燥するときにポリマーフローが生じて活物質を過渡に覆い、過電圧が上昇し使用できなくなる。フィルム伸びの調整には、ポリオルガノシロキサン系重合体の重量部数重合温度の調整、重合開始剤量の調整、重合転化率の調整、連鎖移動剤量の調整、ガラス転移点などの一般的な方法が用いられる。

【0013】本発明の電池電極用バインダーは、電極活物質などの電極材料に配合して電池電極用組成物とすることができる。本発明の電池電極用バインダーは、負極活物質100重量部に対して固形分で0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部配合される。電池電極用バインダーの配合量が0.1重量部未満では良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす。電池電極用組成物は、電極活物質と本発明の電池電極用バインダーと必要に応じて水溶性増粘剤からなるが、その他に、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤、さらにラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などの添加剤を加えてもよい。

【0014】電池電極を形成するには、前記電池電極用組成物を、好ましくはスラリーは塗工液として基材上に塗布し、前記の条件での加熱、乾燥する。この時要すれば集電体材料と共に成形してもよいし、また別法としてアルミ箔、銅箔などの集電体を基材として用いることもできる。また、電池電極用組成物の塗布方法としては、リバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアナイフ法など任意のコーターヘッドを用いることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。本発明で用いる2次電池電極活物質の炭素質材料の平均粒径は電流効率の低下、スラリーの安定性の低下、また

得られる電極の塗膜内での粒子間抵抗の増大などの問題より、 $0.1 \sim 50 \mu$ 、好ましくは $3 \sim 25 \mu$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15 \mu$ の範囲であることが好適である。

【0015】本発明の電池電極用バインダーを用いて製造した電池電極は、水系電池、非水系電池のいずれにも使用し得るが、非水系電池の負極として用いた場合、特に優れた電池性能を得ることができる。本発明の電池電極を用いて、非水系電池を組み立てる場合、非水系電解液の電解質としては特に限定されないが、アルカリ二次電池での例を示せば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})^+\text{NClO}_4^-$ 、 $(n\text{-Bu})^+\text{NBF}_4^-$ 、 KPF_6 などが挙げられる。また用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物などを用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフオルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒などを挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0016】また、用いる正極材料としては特に限定されるものではないが、例示すれば、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Li}^{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}^{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}^{(1-x)}\text{Co'Sn'O}_2$ 、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 CuF_2 、 NiF_2 などの無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維および/またはその粉砕物、PAN系炭素繊維および/またはその粉砕物、ピッチ系炭素繊維および/またはその粉砕物などの炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子などが挙げられる。特に $\text{Li}^{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}^{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}^{(1-x)}\text{Co'Sn'O}_2$ 、 $\text{Li}^{(1-x)}\text{Co}^{(1-x)}\text{Ni'O}_2$ などのリチウムイオン含有複合酸化物を用いた場合、正負極共に放電状態で組み立てることが可能となり好ましい組み合わせとなる。さらに、要すればセパレーター、集電体、端子、絶縁板などの部品を用いて電池が構成される。また、電池の構造としては、特に限定されるもので

はないが、正極、負極、さらに要すればセパレーターを単層または複層としたペーパー型電池、または正極、負極、さらに要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池などの形態が一例として挙げられる。

【0017】

【実施例】以下に実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。以下に実施例、比較例の説明する。

実施例1

(1) p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをα-オレフィンスルホン酸($\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_3)^+\text{SO}_3^-\text{Na}$ 約75重量%、 $\text{RCH}_2\text{C}(\text{H}(\text{OH})(\text{CH}_3)^+\text{SO}_3^-\text{Na}$ 約25重量%の混合物)2.0部を溶解した蒸留水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたオルガノポリシロキサン水分散体を、炭酸ナトリウム水溶液pH7に中和した。

(2) コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、100重量部(固形分)のオルガノポリシロキサン水分散体、イオン交換水70部および過硫酸アンモニウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。

(3) 一方、別容器でメチルメタクリレート44重量部、n-ブチルアクリレート53重量部およびアクリル酸3重量部を混合し、3時間かけて(3)のオルガノポリシロキサン水分散体に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌した後反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整し、変性ポリオルガノシロキサン系重合体の水分散体を得た。

【0018】実施例2~7

実施例1において、オルガノポリシロキサンの使用量および単量体成分の組成を表1のとおりとした以外は、実施例1と同様にして変性ポリオルガノシロキサン系重合体の水分散体を得た。

比較例1~2

コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、イオン交換水70部および過硫酸アンモニウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で表1および表2に示す成分を混合し、3時間かけて前記フラスコに滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌した後反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整し、エマルジョン

を得た。

比較例3～5

実施例1において、オルガノポリシロキサンの使用量および単量体成分の組成を表2のとおりとした以外は、実*

* 施例1と同様にして変性ポリオルガノシロキサン系重合体の水分散体を得た。

【0019】表1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
オルガノポリシロキサン 重量部	100	100	100	30	200	100	100
MMA	44	27		44	24	43	27
nBA	53	58		53	53	52	56
ST			20				
MAA		15	77				
AA	3		3	3	3	3	15
NMAM						2	2
重量部							
ポリマーフィルムの伸び(%)	300	420	200	700	250	300	400

【0020】表2

	比較例				
	1	2	3	4	5
オルガノポリシロキサン 重量部	0	0	100	100	1000
MMA	44	10	44	95	44
nBA	53	47	53	2	53
ST		40			
BD					
MAA	3	3		3	3
AA					
IA					
重量部					
ポリマーフィルムの伸び(%)	130	150	300	80	造膜不可

なお、表1、2における単量体の略号は、次の化合物を示す。

MMA=メタクリル酸メチル

nBA=アクリル酸n-ブチル

ST=スチレン

BD=ブタジエン

MAA=メタクリル酸

AA=アクリル酸

IA=イタコン酸

NMAM=N-メチロールアクリルアミド

【0021】試験例

ニードルコークス粉碎品(平均粒径 $12\mu\text{m}$) 100重量部と実施例1～7および比較例1～5で製造した電池電極用バインダー1重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルローズ水溶液を固形分で1重量部、0.5Nアンモニア水0.5重量部を加え、よく混合して電池電極組成物を製造し、得られた電池電極組成物を用いて下記の試験を行った。結果を表3および表4に示す。

(1) 銅箔との結着性； 厚さ $50\mu\text{m}$ 銅箔を基材として、ロールコーターでこの得られた電池電極組成物を $200\text{g}/\text{m}^2$ の厚さで塗工し、 $150^\circ\text{C}\times 10$ 分乾燥し、厚さ $60\mu\text{m}$ の銅箔塗工塗布膜を得た。得られた銅箔塗工塗布膜に粘着テープを貼り付け、剥がした後に粘※50

※着面に付着した塗布膜の具合で評価した。例えば粘着面に、ほとんど塗布膜が付着しないときを5点、粘着面全体の塗布膜が剥離した場合を1点とする。

(2) 導電性の測定法； $100\mu\text{m}$ のPETフィルムに電池電極組成物を $400\text{g}/\text{m}^2$ の厚さで塗工し、 $150^\circ\text{C}\times 10$ 分乾燥し、膜厚 $120\mu\text{m}$ の塗布膜を得た。これを4端子法で抵抗を測定した。

(3) 耐電解液性；上記(1)で得られた銅箔塗工塗布膜を電解液LIPASTE-EDEC/1(LiCLO⁺/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=8.4重量%/52.8重量%/38.8重量% 富士薬品工業(株)製品)に $80^\circ\text{C}\times 72\text{hrs}$ 浸漬し、銅箔からの剥離を5点法で観察した。例えば変化のないときを5点、完全に剥離した場合を1点とする。

(4) 電池特性；平均粒径 $2\mu\text{m}$ のLi_{1.0}Co_{0.95}Sn_{0.042}O₂ 100重量部とグラファイト粉7.5重量部、アセトンブラック2.5重量部を混合し、フッ素ゴムのメチルイソブチルケトン溶液(濃度4重量%)を50重量部加え混合攪拌し塗工液とした。市販A1箔(厚さ 15μ)を基材としてこの塗工液を $290\text{g}/\text{m}^2$ で塗布乾燥し、厚さ $110\mu\text{m}$ の正極を得た。次に、上記(1)で得られた銅箔塗工塗布膜を負極とし、 $0.9\text{cm}\times 5.5\text{cm}$ に切り出してリチウム二次電池を組み立てた。この電池を4.2Vまで充電し、10mAで2.5Vまで放電するサイクルを繰り返し、容量保存率を測定した。また、4.2Vに充電したセルを $70^\circ\text{C}\times 30$ 日間保存し、保存安定性を測定した。

(5) ポリマーフィルムの最大伸び；ガラス板上でエマルジョンを3日間室温乾燥し、 0.5cm 厚のフィルムを得た。これを3号ダンベルで打ち抜き試験片を作成し、オートグラフで $3\text{mm}/\text{min}$ の速度で引っ張った時のフィルムの最大伸び(%)を測定した。(JIS K6301-3)

【0022】表3

	結着性	導電性 (mΩ)	耐電解液性
実施例 1	3	30	4
実施例 2	5	33	4
実施例 3	3	28	5
実施例 4	4	40	4
実施例 5	5	28	4
実施例 6	4, 5	28	5
実施例 7	5	30	5
比較例 1	2	90	2
比較例 2	1	65	2
比較例 3	1	31	1
比較例 4	1	30	2
比較例 5	塗布できず		
実施例 7	5	30	5

比較例 1	2	90	2
比較例 2	1	65	2
比較例 3	1	31	1
比較例 4	1	30	2
比較例 5	塗布できず		

【0023】表4

		過電圧 V	容量保持率 (%) (対1サイクル目)			100%充電して 70℃×30日間保存 の容量の低下率 (%)
			10サイクル	100サイクル	300サイクル	
実 施 例	1	0.01	99.9	98.2	97.2	4.1
	2	0.01	99.9	98.3	96.5	4.0
	3	0.002	99.9	98.4	97.7	3.9
	4	0.02	99.9	97.8	96.2	4.1
	5	0.005	99.9	99.0	97.6	3.9
	6	0.007	99.9	99.0	97.8	3.7
	7	0.008	99.9	99.0	98.4	3.2
比 較 例	1	0.02	99.0	92.3	75.3	28.4
	2	0.02	99.0	90.0	85.1	23.5
	3	0.01	99.4	95.8	92.2	10.3
	4	0.005	99.5	96.1	93.0	11.7
	5	電池作れず				

【0024】表1は、実施例1～7は、本発明の範囲のエマルジョン、表2は本発明の範囲外のエマルジョンの組成および、エマルジョンの乾燥フィルムの破断時の伸びである。表3から明らかなように、本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いた場合結着性、導電性、耐電解液性のバランスがとれ、さらに電池特性のサイクル性、保存特性、安全性に優れている。これに対し、比較例1は、一般のアクリルエマルジョンの例であり、導電性、電池特性に劣る。比較例2は、一般のSB

ラテックスの例であり、結着性、導電性、電池特性に劣る。比較例3は、エチレン系不飽和カルボン酸の使用しない例であり、結着性、耐電解質性、サイクル性に劣る。比較例4は、高ガラス転移温度のためエマルジョンの乾燥フィルムの伸びが150%未満の例であり、結着性、耐電解質性に劣る。比較例5は、ポリオルガノシロキサン系重合体の使用量が本発明の範囲を越える例であり、エマルジョンの乾燥フィルムが作れず評価に及ばなかった。

【0025】

【発明の効果】本発明の電池電極形成用バインダーは高い伸びを有するフィルムを形成することができ、電極活*

* 物質に対する影響が少なく、高い導電性を維持しかつ集電材との結着性を示す電極が得られる。